

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3423446 A1

⑳ Aktenzeichen: P 34 23 446.2
㉑ Anmeldetag: 26. 6. 84
㉒ Offenlegungstag: 2. 1. 86

⑤① Int. Cl. 4:
C 08 F 216/18
C 08 F 226/00
C 08 F 220/06
C 08 J 3/14
C 08 F 2/06

DE 3423446 A1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Straub, Ferdinand, Dr., 6832 Hockenheim, DE; Aydin,
Oral, Dr., 6800 Mannheim, DE; Linke, Wolfgang, Dr.,
6700 Ludwigshafen, DE; Schröder, Gerd, Dr., 6703
Limburgerhof, DE; Fickeisen, Peter, 6716 Dirmstein,
DE

⑤④ Wasserlösliche Terpolymere, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung als Klebstoff

Wasserlösliche Terpolymere, die

- (a) 10 bis 35 Gew.-% N-Vinylactams oder eines N-Vinylsäureamids,
- (b) 5 bis 20 Gew.-% Acrylsäure oder eines Salzes der Acrylsäure und
- (c) 80 bis 50 Gew.-% eines C₁- bis C₄-Alkylvinylethers einpolymerisiert enthalten und eine Glasübergangstemperatur T_g unterhalb von 60° C haben.

Die Polymerisate werden durch Polymerisieren der Monomerenmischungen in einem inerten organischen Lösemittel in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren hergestellt und gegebenenfalls mit Basen unter Salzbildung partiell oder vollständig neutralisiert. Die Terpolymeren oder deren Salze werden als Klebstoffrohstoff oder in Form einer wäßrigen Lösung als Klebstoff verwendet.

DE 3423446 A1

Patentansprüche

1. Wasserlösliche Terpolymere, die

05 (a) 10 bis 35 Gew.-% eines N-Vinyllactams oder eines N-Vinylsäure-amids,

(b) 5 bis 20 Gew.-% Acrylsäure oder eines Salzes der Acrylsäure und

(c) 80 bis 50 Gew.-% eines C₁- bis C₄-Alkylvinylethers.

10

einpolymerisiert enthalten und eine Glasübergangstemperatur T_g unterhalb von 60°C haben.

2. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Terpolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Monomerenmischung aus

15

(a) 10 bis 35 Gew.-% eines N-Vinyllactams oder eines N-Vinylsäure-amids,

20

(b) 5 bis 20 Gew.-% Acrylsäure und

(c) 80 bis 50 Gew.-% eines C₁- bis C₄-Alkylvinylethers

in einem inerten organischen Lösemittel in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren polymerisiert und gegebenenfalls mit Basen unter Salzbildung partiell oder vollständig neutralisiert.

25

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomeren in einem einwertigen, gesättigten C₁- bis C₄-Alkohol, Tetrahydrofuran, Dioxan oder deren Mischungen nach Art einer Lösungspolymerisation polymerisiert.

30

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomeren nach Art einer Fällungspolymerisation in Estern aus gesättigten C₁- bis C₄-Carbonsäuren und einwertigen C₁- bis C₈-Alkoholen, Ethern, Ketonen oder chlorierten Kohlenwasserstoffen polymerisiert.

35

5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt des Lösemittels unter 1 Gew.-% liegt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem wasserfreien, inerten, organischen Lösemittel polymerisiert.

05. 7. Verwendung der wasserlöslichen Terpolymeren nach Anspruch 1 als Klebstoffrohstoff.

8. Verwendung der wasserlöslichen Terpolymeren nach Anspruch 1 in Form einer wäßrigen Lösung als Klebstoff.

Wasserlösliche Terpolymere, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung als Klebstoff

- Die meisten synthetischen, wasserlöslichen Polymeren, wie Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Polyvinylalkohol und Poly(meth)acrylsäure sind sehr spröde, weil sie sehr hohe Glasübergangstemperaturen haben. Für die Verwendung z.B. als Klebstoffe müssen sie deshalb mit Naturstoffen, wie Stärke und Dextrin kombiniert (s. DE-OS 32 05 211) oder mit Weichmachern (US-PS 3 345 320) klebrig gestellt werden. Bei den wasserbefeuchtbaren Klebern dient das Wasser als Weichmacher, der große Nachteil dieser Produkte besteht aber darin, daß beim Abtrocknen die Klebkraft durch Versprödung des Polymeren nachläßt und die geklebten Materialien auseinandergehen. Andererseits werden wasserbefeuchtbare bzw. in Wasser gelöste Klebstoffe gewünscht, weil sie zum einen aus Gründen des Umweltschutzes keine organischen Lösungsmittel enthalten und zum anderen die Klebverbindung, falls gewünscht, mit viel Wasser wieder gelöst werden kann (Etiketten, Briefmarken). Die bisher eingesetzten Polymerisate mußten entweder aufwendig mit anderen Klebstoffen oder Weichmachern konfektioniert werden oder hatten bei Verwendung von nur Wasser als Weichmacher nach dem Abtrocknen keine Klebewirkung mehr.

- Bei den Abmischungen mit Polyacrylaten gemäß der DE-OS 31 05 279 werden keine wasserlöslichen, sondern wasserresistente Kleber erhalten. Polyacrylate haben außerdem den Nachteil, daß sie beim Lagern in wäßriger Lösung zum Teil hydrolysieren, wodurch Änderung der Produkteigenschaften auftreten. Aus der US-PS 3 345 320 sind mit Wasser anfeuchtbare Heißschmelzklebstoffe bekannt, die aus einer Mischung eines Copolymerisates aus N-Vinyllactamen und einem Vinylester oder Vinylether mit einem Weichmacher z.B. einem Polyol bestehen. Selbst wenn die N-Vinyllactamen-Copolymerisate nur geringe Mengen an Vinylethern oder Vinylestern einpolymerisiert enthalten, sind sie wasserunlöslich. Eine Verstärkung der Klebkraft gegenüber den Homopolymerisaten des N-Vinyllactams ist nicht merkbar.

- Aufgabe der Erfindung ist es, ein Copolymerisat auf Basis von N-Vinyllactamen oder N-Vinylcarbonsäureamiden zur Verfügung zu stellen, die ohne Zusatz anderer Produkte aus wäßriger Lösung auf Substrate, die verklebt werden sollen, aufgetragen werden können, und die auch im abgetrockneten Zustand eine Klebwirkung haben.

- Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wasserlöslichen Terpolymeren, die

- a) 10 bis 35 Gew.-% eines N-Vinyllactams oder ein N-Vinylsäureamids,
b) 5 bis 20 Gew.-% Acrylsäure oder eines Salzes der Acrylsäure und
c) 80 bis 50 Gew.-% eines C₁- bis C₄-Alkylvinylethers

05 einpolymerisiert enthalten und eine Glasübergangstemperatur T_g unterhalb von 60°C haben. Diese wasserlöslichen Terpolymerisate werden hergestellt, indem man eine Monomerenmischung aus

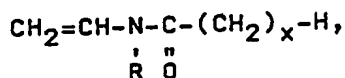
- a) 10 bis 35 Gew.-% eines N-Vinyllactams oder eines N-Vinylsäureamids,
10 b) 5 bis 20 Gew.-% Acrylsäure und
c) 80 bis 50 Gew.-% eines C₁- bis C₄-Alkylvinylethers

in einem inerten organischen Medium in Gegenwart von Polymerisations-
initiatoren polymerisiert und gegebenenfalls mit Basen unter Salzbildung
15 partiell oder vollständig neutralisiert.

Es war nicht vorherzusehen, daß man Acrylsäure mit Vinyllactamen und
Vinylethern copolymerisieren kann, weil nämlich bekannt ist, daß sich
sowohl Vinyllactame, wie Vinylpyrrolidon, als auch Vinylether in wäßriger
20 Lösung unter Einwirkung schwacher Säuren zersetzen, vgl. J.Ferguson,
V.S. Rajan, European Polymer Journal Vol. 15, 627, 1979, Kühn, Biret,
Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe V 10, V 12).

Als Komponente a) für die Herstellung der Terpolymerisate kommen N-Vinyl-
25 lactame und/oder N-Vinylsäureamide in Betracht. Als N-Vinyllactame verwen-
det man vorzugsweise N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam. Geeignete
N-Vinylsäureamide leiten sich von den Säureamiden gesättigter Carbonsäu-
ren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ab. Diese Verbindungen können mit Hilfe
der allgemeinen Formel

30



35 in der R = H, C₁- bis C₄-Alkyl und X = 0-3 bedeutet, charakterisiert
werden. Verbindungen dieser Art sind z.B. N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-
-Methylformamid und N-Vinylacetamid.

Als Komponente b) der Monomerenmischung wird Acrylsäure eingesetzt. Die
40 Menge an Acrylsäure in der Mischung beträgt 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis
15 Gew.-%.

Als Komponente c) der Monomerenmischung verwendet man einen C₁- bis C₄-Alkylvinylether. Es ist selbstverständlich auch möglich, eine Mischung mehrerer der genannten Alkylvinylether einzusetzen. Bei den Alkylvinylethern handelt es sich um Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinyl-n-propylether, Vinyl-isopropylether und Vinylbutylether, wobei man auch hier die Isomeren, nämlich Vinyl-n-, -iso- oder tert.-Butylether, einsetzen kann. Die Monomerenmischung enthält 80 bis 50 Gew.-% Vinylalkylether. Die wasserlöslichen Terpolymeren werden durch Polymerisieren der Monomerenmischung a), b) und c) in einem inerten organischen Medium in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren hergestellt. Man kann die Polymerisation beispielsweise nach Art einer Lösungspolymerisation in einem einwertigen gesättigten C₁- bis C₄-Alkohol, oder cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan oder auch in Lösemittelmischungen herstellen. Die Feststoffkonzentration an Polymerisat kann in einem weiten Bereich variiert werden, z.B. kann man 1%ige bis 60gew.-%ige Lösungen des Terpolymeren in den genannten Lösemitteln herstellen.

Die Polymerisation der Monomeren kann jedoch auch nach Art einer Fällungspolymerisation vorgenommen werden. Als Lösemittel für die Monomeren verwendet man dafür beispielsweise Ester aus gesättigten C₁- bis C₄-Carbonsäuren und einwertigen, gesättigten C₁- bis C₈-Alkoholen, Ethern, Ketonen oder chlorierten Kohlenwasserstoffen. Der Wassergehalt der Lösemittel kann in den Fällen, in denen die Polymerisationsgeschwindigkeit größer als die Zersetzungsgeschwindigkeit der N-Vinyllactame ist, bis zu 15 Gew.-% betragen. Es ist jedoch im allgemeinen vorteilhaft, wenn der Wassergehalt des Lösemittels für die Monomeren unter 1 Gew.-% liegt. Vorzugsweise führt man die Polymerisation in einem wasserfreien, inerten organischen Lösemittel durch und stellt Terpolymere aus N-Vinylpyrrolidon, Acrylsäure und einem C₁- bis C₄-Alkylvinylether nach dem Verfahren der Lösungspolymerisation in einem einwertigen gesättigten Alkohol, Dioxan oder Tetrahydrofuran her. Der K-Wert der Polymerisate liegt in dem Bereich von 10 bis 100. Die Terpolymeren haben eine Glasübergangstemperatur T_g unterhalb von 60°C. Die Glas temperatur wurde nach der Differential-Thermo-Analyse (DTA) bestimmt, vgl. B. Vollmert, Grundriß der Makromolekularen Chemie, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe 1979, Band 4, Seite 150.

Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart der üblichen Initiatoren, z.B. Azostartern, wie Azo-bis-isobutyronitril, Diacylperoxiden, Perestern und Dialkylperoxiden. Ebenso ist es möglich, die bekannten Redox-Katalysatoren einzusetzen. Die Polymerisation kann gegebenenfalls in Gegenwart von Polymerisationsreglern durchgeführt werden. Die Polymerisation er-

3423446

folgt in dem Temperaturbereich von 20 bis 150°C, vorzugsweise bei Normaldruck, kann jedoch auch unter vermindertem Druck oder unter erhöhtem Druck vorgenommen werden.

- 05 Im Anschluß an die Polymerisation erfolgt gegebenenfalls eine Neutralisation der Terpolymeren. Die Neutralisation kann z.B. gleichzeitig mit dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter Zugabe einer Base durchgeführt werden. Vorzugsweise verwendet man zum Abdestillieren der Lösungsmittel die Wasserdampfdestillation. Als Basen kommen Ammoniak, Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalicarbonat und Hydrogencarbonat sowie Erdalkalicarbonat und Oxide in Betracht. Vorzugsweise verwendet man zum Neutralisieren Ammoniak, Natronlauge und Kalilauge.

- 15 Zum Neutralisieren der Terpolymeren kann man auch Amine verwenden, z.B. Methylamin, Ethylamin, Trimethylamin, Butylamin, Ethanolamin und Polyethylenimin. Die Terpolymeren werden mindestens zu 10 % bis zu 100 % neutralisiert. Je nach Neutralisationsgrad erhält man klare bis transparente wäßrige Lösungen. Fällungspolymerisate werden durch Behandlung mit wäßrigen Basen in eine wäßrige Lösung überführt. In einem Liter Wasser lösen sich mindestens 50 g des Terpolymeren. Die Terpolymeren werden entweder als Klebstoffrohstoff, oder in Form einer wäßrigen Lösung direkt als Klebstoff verwendet.

- 25 Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der eingesetzten Stoffe. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58-64, 71-74 (1932), bei einer Temperatur von 20°C vollständig entsalztem Wasser bestimmt; dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$.

- 30 Die Glasktemperaturen wurden nach der Differential-Thermo-Analyse (DTA) ermittelt, vgl. B. Vollmert, Grundriß der Makromolekularen Chemie, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe 1979, Band 4, Seite 150.

Beispiel 1

35

In einem Kolben, der mit einem Rührer, Rückflußkühler und drei Tropftrichtern ausgestattet war, wurde ein Terpolymer aus N-Vinylpyrrolidon, Acrylsäure und Vinylisobutylether hergestellt. Aus dem Tropftrichter I wurde eine Mischung von 142 Teilen N-Vinylpyrrolidon, 48 Teilen Acrylsäure und 40 80 Teilen tert.-Butanol aus dem Tropftrichter II eine Mischung von 285 Teilen Vinylisobutylether und 80 Teilen tert.-Butanol im Verlauf von 5 Stunden kontinuierlich in den Kolben getropft. Mit Beginn der Monomerenzugabe fügte man aus dem Tropftrichter III im Verlauf von 6 Stunden

insgesamt 5 Teile tert.-Butylperpivalat in 100 Teilen tert.-Butanol zu. Das tert.-Butanol war wasserfrei. Die Polymerisationstemperatur wurde auf 75°C gehalten. Um die Viskosität des entstehenden Reaktionsprodukts zu erniedrigen kann man weitere Lösungsmittelmengen zufügen.

05

Nach Beendigung der Initiatorzugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 60 Minuten bei einer Temperatur von 82°C gehalten und anschließend unter Einleiten von Wasserdampf vom Lösemittel befreit, wobei gleichzeitig mit dem Einleiten von Wasserdampf aus einem Tropftrichter eine 10%ige wäßrige

10 Natronlauge zudosiert wurde. Nachdem das gesamte Lösungsmittel abdestilliert war (Übergangstemperatur 98°C), wurde das Terpolymere mit Wasser verdünnt und die wäßrige Lösung abgekühlt. Das Terpolymere hatte einen K-Wert von 32 und eine Glasübergangstemperatur T_g von 30°C.

15 Beispiele 2-8

Nach der im Beispiel 1 gegebenen Vorschrift wurden die in der folgenden Tabelle angegebenen Monomeren in dem jeweils in der Tabelle angegebenen Lösungsmittel polymerisiert. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasser-

20 frei. In der Tabelle sind die K-Werte und die Glastemperaturen der Terpolymeren angegeben.

	Bei-	Lösungs-	Vinyl-	Acryl-	Vinyl-	Vinyl-	Vinyl-	K-Wert	T_g
		mittel	pyrroli-	säure	methy-	ethyl-	butyl-		
25			don		ether	ether	ether		[°C]
	2	Isopropanol	150	100	-	-	250	16	46
	3	Ethanol	100	100	300	-	-	28	37
30	4	tert.-Butanol	100	50	-	-	350	46	7
	5	Ethanol	50	100	-	350	-	24	17
	6	tert.-Butanol	50	100	250	50	-	35	15
	7	Tetrahydrofuran	150	100	-	-	250	22	46
	8	Dioxan	100	50	-	350	-	29	23
35									

Die in der Tabelle angegebenen Terpolymeren können als Klebstoffrohstoff zur Herstellung von Klebern verwendet werden, die zum Verkleben von Papier geeignet sind.

40